

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d

A 01 n

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 12 p, 10/01

45 I, 9/22

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 950 491

Aktenzeichen: P 19 50 491.7

Anmeldetag: 7. Oktober 1969

Offenlegungstag: 22. April 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Pyridazino-thiono-phosphor(phosphon)-säureester,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Insektizide
und Akarizide

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Lorenz, Walter, Dr., 5600 Wuppertal-Cronenberg;
Hamann, Ingeborg, Dr., 5000 Köln

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 950 491

1950491

FARBENFABRIKEN BAYER AG

LEVERKUSEN-Bayerwerk

Patent-Abteilung Hu/MH

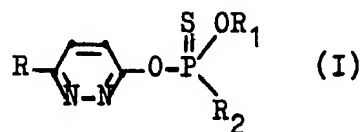
n 6 OKT. 1969

Pyridazino-thiono-phosphor(phosphon)-säureester,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwen-
dung als Insektizide und Akarizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyridazino-thiono-phosphor(phosphon)-säureester, welche insektizide und akarizide Eigenschaften aufweisen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bereits bekannt, daß Hydroxy-pyridazino(thiono)-phosphorsäureester, wie z. B. der 0,0-Dimethyl- bzw. 0,0-Diäthyl-0-[6-hydroxy-pyridazinyl-(3)]-thionophosphorsäureester, insektizide und akarizide Eigenschaften aufweisen (vgl. USA-Patentschrift 2 759 938).

Es wurde nun gefunden, daß die neuen Pyridazino-thiono-phosphor(phosphon)-säureester der Formel (I)



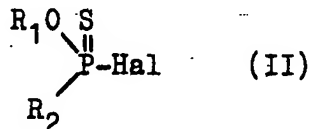
in welcher

R₁ und R₂ einen niederen Alkyl- oder den Phenylrest,
R₂ außerdem einen geraden oder verzweigten
niederen Alkoxy- bzw. den Phenylrest be-
deuten,

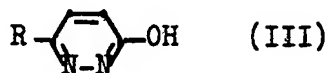
sich durch eine starke insektizide und akarizide Wirkung aus-
zeichnen.

2

Weiterhin wurde gefunden, daß Pyridazino-thiono-phosphor-(phosphon)-säureester der Konstitution (I) erhalten werden, wenn man Thionophosphor(phosphon)säureesterhalogenide der Formel (II)



mit 6-Hydroxypyridazinoderivaten der Formel (III)

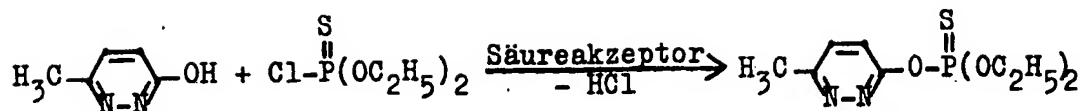


in welchen
R, R₁ und R₂ die oben angegebene Bedeutung besitzen
und Hal für ein Halogenatom steht,

in Anwesenheit von Säureakzeptoren oder in Form der entsprechenden Alkali-, Erdalkali- bzw. Ammoniumsalze umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pyridazino-thiono-phosphor(phosphon)-säureester eine erheblich stärkere insektizide und akarizide Wirkung als die bekannten Hydroxypyridazino(thiono)-phosphorsäureester analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Die erfindungsgemäßen Stoffe stellen somit eine echte Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man 3-Methyl-6-hydroxypyridazin und O,O-Diäthylthionophosphorsäureesterchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die zu verwendenden Ausgangsmaterialien sind durch die Formeln (II) und (III) eindeutig allgemein definiert.

Vorzugsweise stehen R_1 und R_2 jedoch für verzweigte oder geradkettige Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.-oder tert.-Butyl, ausserdem bedeutet R_2 bevorzugt eine Äthoxygruppe, Isopropoxygruppe oder den Phenylrest, während Hal vorzugsweise ein Chloratom ist und R für eine Methylgruppe oder den Phenylrest steht.

Als Beispiele für verwendbare Thionophosphor(phosphon)säureesterhalogenide seien im einzelnen genannt:

O,O-Diäthyl-, O,O-Diisopropyl-, O,O-Dibutyl-, O,O-Di-tert.-butyl-, O-Äthyl-O-isopropyl-, O-Äthyl-O-propyl-, O-Äthyl-O-butyl-, O-Isopropyl-O-butyl- und O-Propyl-O-butyl-thionophosphorsäureesterchlorid bzw. -bromid.

O-Äthyl-äthan-, O-Propyl-äthan-, O-Isopropyl-äthan-, O-Äthylpropan-, O-Äthyl-isopropan-, O-Äthyl-butan-, O-Isopropylpropan-, O-Äthyl-phenyl-, O-Isopropyl-phenyl- und O-Butylphenyl-thionophosphorsäureesterchlorid bzw. -bromid.

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Säurehalogenide und Pyridazinderivate sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommen bei Durchführung des Verfahrens alle inerten organischen Solventien infrage. Hierzu gehören alle aliphatischen und aromatischen, gegebenenfalls chlorierten Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Äther, z. B. Diäthyl- und Dibutyläther,

Dioxan, ferner Ketone, wie Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, außerdem Nitrile, insbesondere Acetonitril.

Als Säureakzeptoren kommen alle üblichen Säurebindemittel infrage. Als besonders geeignet erwiesen sich Alkalicarbonat und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, -methylat bzw. -äthylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triäthylamin, Dimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 10 und 90°C, vorzugsweise bei 40 bis 50°C.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Normaldruck ausgeführt.

Bei der Durchführung des Verfahrens setzt man die Ausgangskomponenten in äquimolarem Verhältnis in einem geeigneten Lösungsmittel bei den angegebenen Temperaturen, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Säureakzeptors, um. Nach mehrstündigem Rühren der Mischung bei erhöhter Temperatur wird die gelbe Mischung in Wasser gegossen, mit einem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Benzol, aufgenommen und in bekannter Weise aufgearbeitet.

Die erfindungsgemäßen Stoffe fallen meist in Form farbloser bis schwach gelb gefärbter, viskoser, wasserunlöslicher Öle an, die sich nicht unzersetzt destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes "Andestillieren", d. h. längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen, von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden können. Zu ihrer Charakterisierung dient vor allem der Brechungsindex.

Kristalline Substanzen werden durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert.

Die erfindungsgemäßen Produkte besitzen, wie bereits erwähnt, - bei nur geringer Phytotoxizität - eine hervorragende insektizide und akarizide Wirksamkeit. Darüber hinaus zeichnen sie sich zum Teil durch eine rodentizide Nebenwirkung aus.

Die pestizide Wirkung setzt schnell ein und hält lange an. Aufgrund dieser überraschenden, technisch wertvollen Eigenschaften finden die neuen Stoffe zur Bekämpfung von schädlichen saugenden und beißenden Insekten sowie von Milben vor allem im Pflanzenschutz Verwendung.

Zu den saugenden Insekten gehören im wesentlichen Blattläuse (Aphidae) wie die grüne Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*), die schwarze Bohnen- (*Doralis fabae*), Hafer- (*Rhopalosiphum padi*), Erbsen- (*Macrosiphum pisi*) und Kartoffellaus (*Macrosiphum solanifolii*), ferner die Johannisbeergallen- (*Cryptomyzus korschelti*), mehliges Apfel- (*Sappaphis mali*), mehliges Pflaumen- (*Hyalopterus arundinis*) und schwarze Kirschenblattlaus (*Myzus cerasi*), außerdem Schild- und Schmierläuse (Coccina), z.B. die Efeuschild- (*Aspidiotus hederæ*) und Napfschildlaus (*Lecanium hesperidum*) sowie die Schmierlaus (*Pseudococcus maritimus*); Blasenfüße (Thysanoptera) wie *Hercinothrips femoralis* und Wanzen, beispielsweise die Rüben- (*Piesma quadrata*), Baumwoll- (*Dysdercus intermedius*), Bett- (*Cimex lectularius*), Raub- (*Rhodnius prolixus*) und Chagaswanze (*Triatoma infestans*), ferner Zikaden, wie *Euscelis bilobatus* und *Nephotettix bipunctatus*.

Bei den beißenden Insekten wären vor allem zu nennen Schmetterlingsraupen (Lepidoptera) wie die Kohlschabe (*Plutella maculipennis*), der Schwammspinner (*Lymantria dispar*), Goldafter (*Euproctis chrysorrhoea*) und Ringelspinner (*Malacosoma neustria*), weiterhin die Kohl- (*Mamestra brassicae*) und die Saateule (*Agrotis segetum*), der große Kohlweißling (*Pieris brassicae*), kleine Frostspanner (*Cheimatobia brumata*), Eichenwickler (*Tortrix viridana*), der Heer- (*Laphygma frugiperda*) und ägyptische Baumwollwurm (*Prodenia litura*), ferner die Gespinst- (*Hyponomeuta padella*), Mehl- (*Ephestia kühniella*) und große Wachsmotte (*Galleria mellonella*),

Weiterhin zählen zu den beißenden Insekten Käfer (Coleoptera) z.B. Korn- (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), Kartoffel- (*Leptinotarsa decemlineata*), Ampfer- (*Gastrophysa viridula*), Meerrettichblatt- (*Phaedon cochleariae*), Rapsglanz- (*Meligethes aeneus*), Himbeer- (*Byturus tomentosus*), Speisebohnen- (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), Speck- (*Dermestes frischii*), Khapra- (*Trogoderma granarium*), rotbrauner Reismehl- (*Tribolium castaneum*), Mais- (*Calandra* oder *Sitophilus zeamais*), Brot- (*Stegobium paniceum*), gemeiner Mehl- (*Tenebrio molitor*) und Getreideplattkäfer (*Oryzaephilus surinamensis*), aber auch im Boden lebende Arten z.B. Drahtwürmer (*Agriotes spec.*) und Engerlinge (*Melolontha melolontha*); Schaben wie die Deutsche (*Blattella germanica*), Amerikanische (*Periplaneta americana*), Madeira- (*Leucophaea* oder *Rhyparobia madeirae*), Orientalische (*Blatta orientalis*), Riesen- (*Blaberus giganteus*) und schwarze Riesenschabe (*Blaberus fuscus*) sowie *Henschoutedenia flexivitta*; ferner Orthopteren z.B. das Heimchen (*Acheta domesticus*); Termiten wie die Erdtermiten (*Reticulitermes flavipes*) und Hymenopteren wie Ameisen, beispielsweise die Wiesenameise (*Lasius niger*).

Die Dipteren umfassen im wesentlichen Fliegen wie die Tau- (*Drosophila melanogaster*), Mittelmeerfrucht- (*Ceratitis capitata*) Stuben- (*Musca domestica*), kleine Stuben- (*Fannia canicularis*), Glanz- (*Phormia aegina*) und Schmeißfliege (*Calliphora erythrocephala*) sowie den Wadenstecher (*Stomoxys calcitrans*); ferner Mücken, z.B. Stechmücken wie die Gelbfieber- (*Aedes aegypti*), Haus- (*Culex pipiens*) und Malaria-Mücke (*Anopheles stephensi*).

Zu den Milben (Acari) zählen besonders die Spinnmilben (Tetranychidae) wie die Bohnen- (Tetranychus telarius = Tetranychus althaeae oder Tetranychus urticae) und die Obstbaumspinnmilbe (Paratetranychus pilosus = Panonychus ulmi), Gallmilben, z.B. die Johannisbeergallmilbe (Eriophyes ribis) und Tarsonemiden beispielsweise die Triebspitzenmilbe (Hemitarsonemus latus) und Cyclamenmilbe (Tarsonemus pallidus); schließlich Zecken wie die Lederzecke (Ornithodoros moubata).

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge, besonders Fliegen und Mücken, zeichnen sich die Verfahrensprодукte außerdem durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Je nach ihrem Anwendungszweck können die neuen Wirkstoffe in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, d.h. flüssigen Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln also Emulgier- und/oder Dispergiermitteln, wobei z.B. im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel gegebenenfalls organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd sowie Wasser; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); als Emulgiermittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylarylpolyglykoläther, Alkylsulfonate und Arylsulfonate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Wirkstoffkonzentrationen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man Konzentrationen von 0,0005 bis 20 %, vorzugsweise von 0,005 bis 5 %.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Vernebeln, Vergasen, Verräuchern, Verstreuen, Verstäuben usw.

Überraschenderweise zeichnen sich die Verfahrensprodukte im Vergleich zu den bisher aus der Literatur bekannten Wirkstoffen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung durch eine wesentlich bessere Wirksamkeit bei erheblich geringerer Warmblüttoxizität aus. Sie stellen somit eine echte Bereicherung der Technik dar. Diese unerwartete Überlegenheit sowie die hervorragende Wirkung der verfahrensgemäß herstellbaren Verbindungen geht aus den folgenden Versuchsergebnissen hervor:

Beispiel A
Plutella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, das die angegebene Menge Emulgator enthält, und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung besprüht man Kohlblätter (*Brassica oleracea*) taufeucht und besetzt sie mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*).

Nach den angegebenen Zeiten wird der Abtötungsgrad in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen getötet wurden, während 0 % angibt, daß keine Raupen getötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 1 hervor:

T a b e l l e 1

(Plutella-Test)

Wirkstoff (Konstitution)	Wirkstoffkonzen- tration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
-----------------------------	----------------------------------	------------------------------------

$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_5H_4OH$	0,1	100
	0,01	0

(bekannt)

$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_5H_4-C_6H_5$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

$C_2H_5P(=S)(C_2H_5O)-O-C_5H_4-C_6H_5$	0,1	100
	0,01	100

$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_5H_3CH_3$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90

Beispiel B

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, das die angegebene Menge Emulgator enthält, und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Kohlblätter (*Brassica oleracea*) tropfnaß und besetzt sie mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*).

Nach den angegebenen Zeiten wird der Abtötungsgrad in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven getötet wurden. 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven getötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Zeiten der Auswertung und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 2 hervor:

T a b e l l e 2

(Phaedon-Larven-Test)

Wirkstoff (Konstitution)	Wirkstoffkonzen- tration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
-----------------------------	----------------------------------	------------------------------------

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{-O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{-OH}$	0,01	100
	0,001	0

(bekannt)

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{-O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{-OH}$	0,01	100
	0,001	0

(bekannt)

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{-O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	0,01	100
	0,001	100

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	0,01	100
	0,001	100

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{-O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{-CH}_3$	0,01	100
	0,001	100

Beispiel C

Myzus-Test (Kontakt-Wirkung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolylglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, das die angegebene Menge Emulgator enthält und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung werden Kohlpflanzen (*Brassica oleracea*), welche stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, tropfnass besprüht.

Nach den angegebenen Zeiten wird der Abtötungsgrad in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden, 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 3 hervor:

T a b e l l e 3

(Myzus-Test)

Wirkstoff (Konstitution)	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 24 Stunden
-----------------------------	-----------------------------	---------------------------------------

	0,1	100
	0,01	98
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_5H_4N-OH$	0,001	40
	0,0001	0

(bekannt)

	0,1	100
	0,01	99
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_5H_4N-C_6H_5$	0,001	80

	0,1	100
	0,01	100
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_5H_3N-CH_3$	0,001	90

	0,1	100
	0,01	100
$(iC_3H_7O)_2P(=S)-O-C_5H_3N-CH_3$	0,001	55

	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_5H_3N-CH_3$	0,0001	70

Beispiel DTetranychus-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, das die angegebene Menge Emulgator enthält, und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung werden Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die ungefähr eine Höhe von 10 - 30 cm haben, tropfnass besprüht. Diese Bohnenpflanzen sind stark mit allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen.

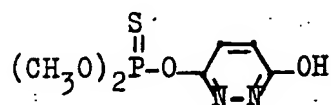
Nach den angegebenen Zeiten wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung bestimmt, indem man die toten Tiere auszählt. Der so erhaltene Abtötungsgrad wird in % angegeben. 100 % bedeutet, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden, 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 4 hervor:

T a b e l l e 4

(Tetranychus-Test)

Wirkstoff (Konstitution)	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 48 Stunden
-----------------------------	-----------------------------	---------------------------------------



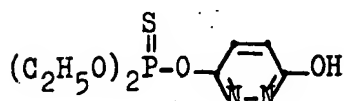
0,1

98

0,01

0

(bekannt)



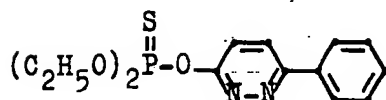
0,1

95

0,01

0

(bekannt)

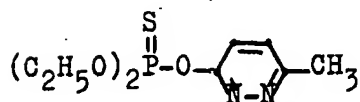


0,1

100

0,01

40

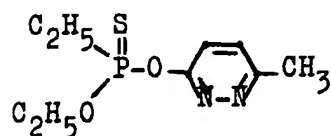


0,1

100

0,01

40

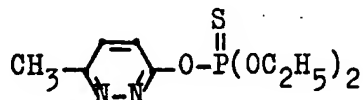


0,1

100

0,01

90

Beispiel E

48,5 g (0,48 Mol) 3-Methyl-pyridazon-(6) hergestellt nach O. Poppenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3264 (1901); (Fp. 143°C) 7 werden in 250 ccm Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 66 g (0,48 Mol) gepulvertem Kaliumcarbonat rührt man die Mischung eine halbe Stunde bei 40 bis 50°C und tropft dann bei dieser Temperatur 75 g (0,4 Mol) Diäthylthionophosphorsäureesterchlorid zum Reaktionsgemisch. Es tritt dabei eine schwach positive Wärmetönung auf. Zur Vervollständigung der Umsetzung erwärmt man die Mischung 3 Stunden auf 40°C, läßt sie danach erkalten, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser und nimmt das ausgeschiedene Öl in Benzol auf. Die benzolische Lösung wird einmal mit 2 n Natronlauge, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 81 g (77,2 % der Theorie) des O,O-Diäthyl-O-3-methyl-pyridazin-(6)-yl-7-thionophosphorsäureesters in Form eines dunkelroten, nicht destillierbaren Öles mit dem Brechungsindex $n_D^{21} = 1,5139$.

	N	P	S
Ber. für C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS (Molgewicht 262,3):	10,68;	11,81;	12,23 %
Gef.:	10,64;	12,09;	12,33 %

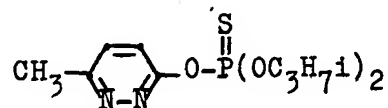
In analoger Weise können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

1950491

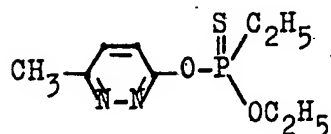
20

Physikalische
Eigenschaften

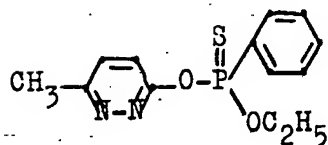
Konstitution



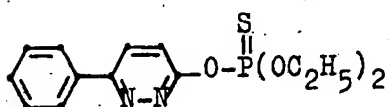
$$n_D^{21} = 1,4988$$



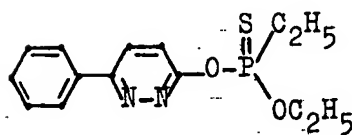
$$n_D^{21} = 1,5250$$



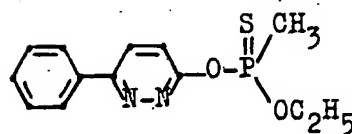
$$n_D^{21} = 1,5890$$



$$\text{Fp. } 106^\circ\text{C}$$



$$\text{Fp. } 95 - 97^\circ\text{C}$$



$$\text{Fp. } 120 - 122^\circ\text{C}$$

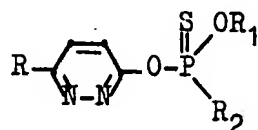
Le A 12 511

- 20 -

109817/2208

Patentansprüche

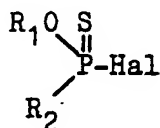
- 1) Pyridazino-thiono-phosphor(phosphon)-säureester der Formel



in welcher

- R einen niederen Alkyl- oder den Phenylrest,
 R_1 und R_2 geradkettige oder verzweigte niedere Alkylgruppen und
 R_2 außerdem einen geraden oder verzweigten niederen Alkoxy- bzw. den Phenylrest bedeuten.

- 2) Verfahren zur Herstellung von Pyridazino-thiono-phosphor(phosphon)-säureester, dadurch gekennzeichnet, daß man Thiono-phosphor(phosphon)säureesterhalogenide der Formel



mit 6-Hydroxypyridazino-Derivaten der Formel



in Anwesenheit von Säureakzeptoren oder in Form der entsprechenden Alkali-, Erdalkali- bzw. Ammoniumsalze umgesetzt,

wobei in vorgenannten Formeln

R , R_1 und R_2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen,
 während Hal für ein Halogenatom steht.

- 3) Insektizide und akarizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen gemäß Anspruch 1.
- 4) Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Milben, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 auf Insekten und/oder Milben bzw. deren Lebensraum einwirken läßt.
- 5) Verfahren zur Herstellung von insektiziden und akariziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit Streck- und/oder oberflächenaktiven Mitteln mischt.
- 6) Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten und Milben.